

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

14621164

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 10204622 A2 980804 <No. of Patents: 001>

THIN FILM FORMING DEVICE (English)

Patent Assignee: TDK CORP

Author (Inventor): MORI MASAMI

IPC: *C23C-014/24; C23C-014/26

CA Abstract No: *129(11)143062Q; 129(11)143062Q

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applc No	Kind	Date
JP 10204622	A2	980804	JP 9715928	A	970113 (BASIC)

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 9715928 A 970113

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

05921522 **Image available**

THIN FILM FORMING DEVICE

PUB. NO.: **10-204622** [JP 10204622 A]

PUBLISHED: August 04, 1998 (19980804)

INVENTOR(s): MORI MASAMI

APPLICANT(s): TDK CORP [000306] (A Japanese Company or Corporation), JP
(Japan)

APPL. NO.: 09-015928 [JP 9715928]

FILED: January 13, 1997 (19970113)

INTL CLASS: [6] C23C-014/24; C23C-014/26

JAPIO CLASS: 12.6 (METALS -- Surface Treatment)

JAPIO KEYWORD: R003 (ELECTRON BEAM); R007 (ULTRASONIC WAVES); R020
(VACUUM TECHNIQUES)

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a vacuum film forming device in which a raw material can effectively be utilized with efficiency, furthermore, the exchange of the raw material is made possible without exposing the whole body of a vacuum tank to the air and free from deterioration in the characteristic of thin film to be formed.

SOLUTION: In a thin film forming device having a vacuum tank 1 infixed with a substrate S on which thin film is to be formed and an evaporating source 3, it has a connecting means connecting the evaporating source and the vacuum tank in freely attachably and detachably and maintaining the vacuum condition in the vacuum tank, and, the evaporating source has a heating means heating a raw material and a regulating and recovering means 3a regulating the fluidizing direction of a gaseous starting material V evaporated by heating and recovering the vapor-deposited material in the positions other than the regulated direction.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-204622

(43)公開日 平成10年(1998)8月4日

(51) Int.Cl.⁶
C 23 C 14/24
14/26

識別記号

F I
C 23 C 14/24
14/26

A
A

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全7頁)

(21)出願番号 特願平9-15928

(22)出願日 平成9年(1997)1月13日

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 森 匠見

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー
ディーケイ株式会社内

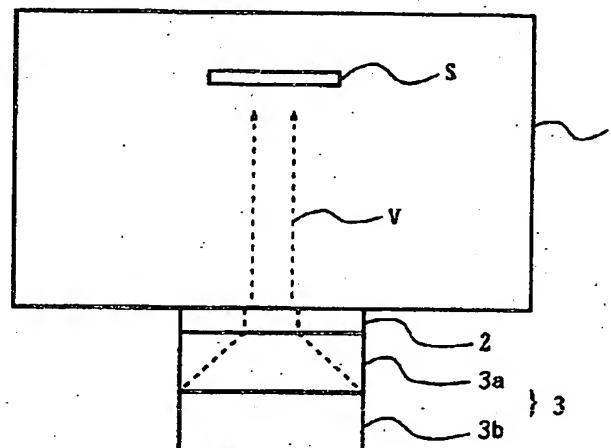
(74)代理人 弁理士 石井 陽一

(54)【発明の名称】 薄膜形成装置

(57)【要約】

【課題】 原材料を効率よく有効利用できると共に、真空槽全体を大気中に曝すことなく原料の交換が可能で、しかも形成された薄膜の特性を劣化させることのない真空成膜装置を実現する。

【解決手段】 薄膜が形成される基板を内在した真空槽と、蒸発源とを有する薄膜形成装置において、前記蒸発源と真空槽とを着脱自在に接続し、かつ真空槽内の真空状態を維持する接続手段を有し、前記蒸発源は原料を加熱する加熱手段と、加熱により蒸発した原料ガスの流動方向を基板方向に規制し、かつ規制された方向以外の蒸着物を回収する規制回収手段とを有する薄膜形成装置とした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 薄膜が形成される基板を内在した真空槽と、蒸発源とを有する薄膜形成装置において、前記蒸発源と真空槽とを着脱自在に接続し、かつ真空槽内の真空状態を維持する接続手段を有し、前記蒸発源は原料を加熱する加熱手段と、加熱により蒸発した原料ガスの流動方向を基板方向に規制し、かつ規制された方向以外の蒸着物を回収する規制回収手段とを有する薄膜形成装置。

【請求項2】 前記蒸発源は独立に排気可能な排気ポートを有する請求項1の薄膜形成装置。

【請求項3】 有機EL素子の成膜に使用される請求項1または2の薄膜形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は薄膜を形成するための装置に関し、詳しくは、抵抗加熱により有機EL素子用の有機原料物質を蒸発させ、これを基板上の成膜領域に堆積させることで薄膜を形成する抵抗加熱蒸着法を用いた薄膜形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 薄膜形成を行う基本技術の1つとして、真空蒸着法が知られている。この真空蒸着法は、真空槽内で蒸発源と成膜用基板を適当に組み合わせて、薄膜を形成するものである。蒸発源を作る手段も様々考えられており、比較的電気抵抗の高い金属容器（金属ボード）に電流を流し、その発熱により原料を蒸発させるいわゆる抵抗加熱蒸着法。原料に直接電子ビームやレーザービームを照射し、そのエネルギーで原料を蒸発させるいわゆる電子ビーム・レーザービーム蒸着法等が知られている。中でも抵抗加熱を用いた成膜方法（抵抗加熱蒸着法）は、成膜装置の構成が簡便であり、低価格で良質の薄膜形成を実現できることから広く普及している。

【0003】 抵抗加熱蒸着法は、融点の高いタンゲステン、タンタル、モリブデン等の金属材料を薄板状に加工して、電気抵抗を高くした金属板から原料容器（金属ボード）を作製し、その両端から直流電流を流し、その発熱を用いて原料を蒸発させ、蒸発ガスを供給している。図3はこのような抵抗加熱蒸着装置の構成を示した概略構成図で、真空槽内1に基板Sと、この基板Sと対向して金属ボード4bを配置し、この金属ボード4bにより形成された原料容器4aの上部には小さな穴が設けられていて、この穴から加熱により原料ガスVが発散する。発散したガスの一部が基板S上に堆積し、薄膜が形成される。蒸発原料として使用できるものは、蒸気圧の比較的高いものであれば何でも良いが、原料容器と容易に化学反応するものは避ける必要がある。

【0004】 このような抵抗加熱装置の場合、上述のように発散した原料ガスの一部が基板上に堆積するのみで、残りのガスは真空槽中に蓄積（堆積）される。従つ

て、薄膜を形成するのは原料のほんの一部であり、大部分は真空槽中に放出されるのみで、利用されないまま廃棄される。これは、原料が有効利用できないばかりか、真空槽内に蓄積した原料ガスが薄膜形成の際、不純物として膜中に混入し、膜を汚染する要因ともなっている。

【0005】 原料の有効利用の点に関しては、原料価格が比較的安価な場合には大きな問題とはならないが、グラム当たりの単価が数万円以上もする材料を使用する場合には重大な問題である。特に近年盛んに研究、開発されている有機EL素子にはこのような高価な材料が多用されており、製品の製造コストの低減を図る上で、原材料の有効利用が重要な課題となっている。さらに、このような有機EL素子を製造する場合、融点が低いので、従来の成膜装置では、均一な膜形成ができない場合があり、このような不均一な膜は発光ムラや素子の寿命を低下させる要因となっていた。

【0006】 また、原材料を有効利用できないということは、原料補給のサイクルを短くし、たびたび真空槽を大気雰囲気中に解放することになる。このことは、生産効率、実験効率の点から好ましくないばかりか、水分の吸着を嫌う真空槽の性質上、大きな問題である。原料容器の初期充填量を多くすればある程度の改善が望めるが、原料容器を大きくすると、原料の蒸発課程において、一定温度での蒸発状態を維持するために多くの電流を必要とする。しかし、市販されている電源の容量には限界があり、自ずと原料容器の大きさも制限されることとなる。

【0007】 また、真空槽内に原料容器があるため、原料補給の際に真空槽内を必ず大気雰囲気中に曝す必要がある。しかし、一度大気雰囲気中に曝された真空槽は、水分の吸着が著しく、良好な真空状態に回復するために長時間の真空状態を必要としていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 この発明の目的は、原材料を効率よく有効利用できると共に、真空槽全体を大気中に曝すことなく原料の交換が可能で、しかも形成された薄膜の特性を劣化させることのない真空成膜装置を実現することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記の目的は、以下の(1)～(3)の構成により実現される。

(1) 薄膜が形成される基板を内在した真空槽と、蒸発源とを有する薄膜形成装置において、前記蒸発源と真空槽とを着脱自在に接続し、かつ真空槽内の真空状態を維持する接続手段を有し、前記蒸発源は原料を加熱する加熱手段と、加熱により蒸発した原料ガスの流動方向を基板方向に規制し、かつ規制された方向以外の蒸着物を回収する規制回収手段とを有する薄膜形成装置。

(2) 前記蒸発源は独立に排気可能な排気ポートを有する上記(1)の薄膜形成装置。

(3) 有機EL素子の成膜に使用される上記(1)または(2)の薄膜形成装置。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の真空成膜装置は、薄膜が形成される基板を内蔵することのできる真空槽と、蒸発源とを有する薄膜形成装置において、前記蒸発源と真空槽とを着脱自在に接続する接続手段を有し、前記蒸発源は原料を加熱する加熱手段と、加熱により蒸発した原料ガスの流動方向を基板方向に規制する規制手段と、この規制手段により規制された方向以外の蒸着物を回収する回収手段とを有する。

【0011】このように、蒸発源と真空槽とを分離し着脱自在とすることで、真空槽全体を大気雰囲気中に曝すことなく原料の補給・交換が可能となる。また、原料ガス、つまり蒸着原料の流動方向を規制する規制手段を有しているので、蒸着原料は指向性を有し、基板の成膜領域に効率よく原料を蒸着させることができる。さらに、規制手段により規制された方向以外に飛散した蒸着原料は、回収手段により回収されるため、高価な原料は回収された使用済み原料を精製することにより、繰り返し使用でき、原材料を有効に活用することができる。また、有機EL素子の有機層を成膜した場合、均一な膜形成が可能となり、発光ムラを防止でき、素子の長寿命化を図ることができる。

【0012】次に、図に基づいて本発明の真空成膜装置を具体的に説明する。

【0013】図1は本発明の真空成膜装置の構成を示した概略構成図である。図において、真空槽1内には基板Sが配置され、成膜領域となっている。また、真空槽1にはフランジ2が備えられていて、このフランジ2を介して蒸発源3が着脱自在に取り付けられる。フランジ2には電磁弁等の遮断手段を内蔵していて、蒸発源3を取り外した場合に、真空槽1内の真空状態を維持できるようになっている。

【0014】蒸発源3は原料ガスの流動方向を基板方向に規制し、規制された方向以外の蒸着物を回収する規制回収手段3aと、原料を加熱する加熱手段を有する原料容器3bとを備える。この原料容器3bと前記規制回収手段3aとは分離可能なようになっていて、原料の補充・交換や飛散した蒸着原料の回収を効率よく行えるようになっている。前記規制回収手段3aは蒸発した原料ガスの方向を規制するための規制板やノズル、コリメータ等を備えていて、原料ガスが図の破線矢印Vで示されるように蒸着領域に向かって効率よく飛散するようになっている。次に、蒸発源3のより詳細な構成について説明する。図2は蒸発源3のより具体的な構成例を示した概略構成図である。

【0015】図において、蒸発源3は、規制回収部3aと、フランジなどの分離部3cと、原料容器3bとを有し、前記規制回収部3aは、補助シャッター34と、コ

リメーター33と、ノズル32と、方向規制板31と、排気ポート35および排気弁36を備える。また、原料容器3bは、原料収容ケース42と、発熱体41およびこの発熱体の電極43とを備える。

【0016】フランジ2は好ましくは本体側に設けられ、蒸発源3と真空槽1とを接続する。また、その内部には前述のように真空状態が保持可能な電磁弁等の遮蔽手段が内蔵されていて、蒸発源3が取り外された場合には、この遮蔽手段が動作して(閉じて)真空槽1の真空状態が維持される。

【0017】前記規制回収部3aの方向規制板31は、原料容器3b側に開口した円錐状を成し、その頂点側は小口径の円筒の管に導入され、さらにノズル32に接続されるようになっている。このノズル32の口径は排出側で、5~10mm程度の口径となっていることが好ましい。

【0018】ノズル32先端の近傍には、必要により、好ましくコリメータ33が設けられる。このコリメータ33は原料ガスをコリメートするもので、その口径は好ましくはノズルの口径の0.5倍~1.0倍程度が好ましい。コリメータ33あるいはノズル32と、フランジ2との間には好ましく補助シャッター34が設けられている。この補助シャッター34は、ノズル32の先端から放出された原料ガスにより、フランジ2に内蔵されている電磁弁などの遮断手段が汚染されるのを防止する。すなわち、前記遮蔽手段が閉じているときには、この補助シャッター34も閉じ、遮蔽手段が開いているときには、この補助シャッター34も開くようすれば、ノズル32から放出される原料ガスが直接閉じた遮蔽手段(電磁弁)に接触することが無く、前記遮蔽手段が原料ガスにより汚染されることがない。この補助シャッター34は、原料ガスが直接遮断手段に接触することを防止できれば良く、その構造は遮蔽手段として好ましく用いられる電磁弁などよりも簡便なものでよい。

【0019】規制回収部3aには好ましく排気ポート35および排気弁36が設けられている。蒸発源3の着脱の際、あるいは必要に応じて蒸着中に、この排気ポート35および排気弁36を介して、排気を行うことにより、真空槽1内の真空状態がさらに好ましく維持することができる。

【0020】フランジ3cは、規制回収部3aと原料容器3bとを接続するもので、どちら側の構造体に設けられていてもよく、使用後に両者を分離して、規制板31の内側などに付着した飛散蒸着原料を回収可能なようになるもので、好ましくはネジやバイヨネット機構などにより固定される。

【0021】原料収容ケース42はAl₂O₃、C、BN、BeO、SiO₂等のセラミックス、Mo、Ta、W、Fe、Cu、Ti等の金属、ステンレス鋼等の合金等の中から原料と容易に反応し難いものを選択して使用

する。この原料収容ケース42の大きさは、真空成膜装置全体の規模や、使用する材料、成膜する構造体の大きさ、膜厚等により異なるが、通常3～100ml、好ましくは、10～50ml程度である。加熱手段である発熱体41は、電流を供給することにより、150℃以上、好ましくは、300℃以上に発熱し、温度制御が可能なものであれば良く、例えば、タンクスチレン線、タンタル線、モリブデン線、ニクロム線、セラミックヒーター、ニッケルクロム系、鉄-クロム-アルミニウム系合金等を用いたものが挙げられるが、安定な温度制御が可能な点を考慮すると、熱容量が20KJ以上、好ましくは、100KJ以上のものが好ましく、このようなヒーターとして、真空中加熱部品として公知のシースヒーターをブロック状に大きくしたもののが好ましい（以下ブロックヒーターという）。すなわち、酸化マグネシア、アルミナ等の無機絶縁材中に上記発熱体が封入され、更にその外側をSUS304、SUS316、SUS310Sインコネル系合金等のシース部材で覆ったものを原料収容ケース42、あるいは原料容器3bの形状に合わせて形成したものが好ましい。このようなブロックヒーターは、使用する原料や、原料収容ケース42等により、シース部材を省略してもよく、また原料収容ケース42と一体化してもよい。

【0022】真空槽1は、抵抗加熱蒸着法等で通常使用される 10^{-2} Pa以下の圧力を維持できるものであればよく、その容量は特に限定するものではないが、通常20l程度である。

【0023】本発明の薄膜形成装置を用いて、薄膜を形成する場合。真空槽1内は好ましくは 10^{-4} Pa以下、特に 10^{-6} Pa以下に排気することが好ましい。加熱手段により加えられる温度は、好ましく本発明の装置に用いられる有機化合物の場合には300℃以下、特に85～300℃の範囲のものに好適である。この場合、金属を用いた場合には通常200℃以上である。蒸着する物質については特に制限するものではなく、一般に抵抗加熱蒸着法で使用されている通常の原料物質であれば使用可能であるが、特に低温での高精度の温度管理が必要で、比較的高価な材料を使用する有機EL素子の材料等が好ましい。

【0024】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。

【0025】（実施例1）図1、2に示すような構成の成膜装置を用い、 2×10^{-5} Paの背圧を持った真空雰囲気で薄膜形成を行った。蒸着原料として高純度のMg金属粒（純度99.9%）を用いた。原料収容ケース42に金属粒10粒：重量20gを入れ、蒸発源3の排気ポート35にある電磁弁36を開き、真空槽1と同程度の圧力となるまで十分に排気し、水分等の不純物を除去した。原料容器3bの発熱体41としてタンクスチレン製フ

ィラメント状ヒーターを用いた。この発熱体の抵抗は200Ωで、発熱量は50KJであった。前記発熱体41に電流を徐々に流し、原料温度が250℃となる点で保持した。このときの電流は2.5Aであった。

【0026】そのまま5分程度予備排気した後、前記排気ポート35の電磁弁36を閉じた。原料室内で原料ソース蒸気圧が徐々に上昇し、安定な状態になってから、補助シャッター34およびフランジ2の電磁弁を開き、真空槽内に配置したガラス基板S上にMg薄膜を製膜した。得られた薄膜は厚さ200nmの均一なMg薄膜であった。その組成を調べたところ純度99.9%のMgで、薄膜形成後の原料の減少量を調べたところ、0.05g減少していた。この値は、従来の装置を用いて同一薄膜を形成した場合の約1/5であった。

【0027】（実施例2）実施例1において、原料に有機EL素子等に電子輸送性物質として使用されるA1q3（トリスアルミノキノリノール）5gを用い、加熱温度を280℃としたほかは実施例1と同様にして薄膜を形成した。ガラス基板S上に得られた薄膜は200nmの均一な有機層であった。

【0028】実施例1と同様にして原料の減少量を測定したところ、0.1gであった。この値は従来の方法の約1/5であった。

【0029】（実施例3）実施例1において、原料に有機EL素子等に正孔輸送物質として使用されるN,N'-ジフェニル-m-トリル-4,4'-ジアミン-1,1'-ビフェニル（TPD）5gを用い、加熱温度を280℃としたほかは実施例1と同様にして薄膜を形成した。ガラス基板S上に得られた薄膜は200nmの均一な有機層であった。

【0030】実施例1と同様にして原料の減少量を測定したところ、0.1gであった。この値は従来の方法の約1/5であった。

【0031】（実施例4）ガラス基板上に透明電極として厚さ200nmのITO（錫ドープ酸化インジウム）をスパッタ法にて形成した後、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、次いで煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。この透明電極表面を、UV/O₃洗浄した後、本発明の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を 1×10^{-4} Pa以下まで減圧した。

【0032】次いで、減圧状態を保ったまま、N,N'-ジフェニル-N,N'-m-トリル-4,4'-ジアミン-1,1'-ビフェニル（TPD）を実施例3と同様にして、蒸着速度0.2nm/secで55nmの厚さに蒸着し、正孔注入輸送層とした。

【0033】さらに、減圧を保ったまま、A1q3：トリス（8-キノリノラト）アルミニウムを実施例2と同様にして、蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着して、電子注入輸送・発光層とした。

【0034】次いで、MgおよびAg金属原料をそれぞ

れ独立に蒸発させ、成膜時のAg濃度：5at%となるように温度を適当にコントロールし、200nmの膜厚に成膜し陰電極とした。

【0035】得られた有機薄膜発光素子にN₂雰囲気中で直流電圧を印加し、10mA/cm²の一定電流密度で連続駆動させた。初期には、9V、200cd/cm²の緑色（発光極大波長λ_{max} = 520nm）の均一でムラのない発光が確認できた。輝度の半減時間は3000時間で、その間の駆動電圧の上昇は1.5Vであった。また、ダークスポットの出現および成長は全くなかった。さらにその後も電流リークを起こさず、安定した発光を継続した。

【0036】（実施例5）実施例4と同様にして得られ

た有機EL素子50サンプルと、従来の蒸着装置を用いたほかは実施例4と同様にして得られた有機EL素子50サンプルとを、実施例4と同様にして発光させ、目視観察にて発光面の発光ムラ観察し、以下の3段階の基準で評価した。それぞれの結果を表1、表2に示す。

【0037】

○：発光面全体が均一でムラ無く発光している。

△：発光面の一部に若干明暗差が確認される。

×：発光面の複数箇所に明らかな明暗差が認められる。

【0038】

【表1】

（本発明の蒸着装置使用）

試料No.	発光ムラ	試料No.	発光ムラ
1	○	28	○
2	○	27	△
3	○	28	○
4	○	29	○
5	○	30	○
6	○	31	○
7	○	32	○
8	○	33	○
9	○	34	○
10	○	35	○
11	○	36	○
12	○	37	○
13	○	38	○
14	○	39	○
15	○	40	○
16	○	41	○
17	○	42	○
18	○	43	○
19	○	44	○
20	△	45	○
21	○	46	○
22	○	47	○
23	○	48	○
24	○	49	○
25	○	50	○

【0039】

【表2】

表 2 (従来の蒸着装置使用)

試料No.	発光ムラ	試料No.	発光ムラ
1	×	26	×
2	△	27	×
3	×	28	△
4	○	29	○
5	×	30	△
6	×	31	○
7	△	32	△
8	△	33	△
9	△	34	△
10	△	35	△
11	△	36	△
12	△	37	△
13	△	38	△
14	△	39	△
15	△	40	×
16	○	41	○
17	○	42	△
18	△	43	△
19	△	44	△
20	△	45	○
21	△	46	×
22	△	47	×
23	○	48	△
24	×	49	×
25	×	50	×

【0040】表1および表2から明らかなように、本発明の蒸着装置を用いて製造された有機EL素子は、従来の蒸着装置を用いたものより均一でムラのない発光が得られることがわかる。

【0041】(実施例6) 実施例1において、成膜終了後、補助シャッター34およびフランジ2の電磁弁を閉じて蒸発源3内を大気中に曝し、原料を補給した後再び真空排気した。

【0042】蒸発源3内の圧力が 10^{-5} Paまで排気される時間を測定したところ、15分であった。

【0043】(実施例7) 実施例2において、同様な薄膜試料を30サンプル製膜した後、補助シャッター34およびフランジ2の電磁弁を閉じて蒸発源3を真空槽1から取り外し、更にフランジ3cから原料容器3bを外して規制板31の内側(原料容器側)に付着した使用済み資料を回収した。得られた使用済み資料の重量を測定したところ1.95gであった。これは全使用量の6.5%であった。

【0044】(比較例) 実施例1において、真空槽1内に従来用いられている金属ボード(Ta)を用いた抵抗加熱容器を配置し、実施例1と同様にして蒸着を行った。成膜終了後、真空槽1を大気圧に曝し、原料を補給した後再び排気した。真空槽1内が 1×10^{-5} Paにまで

減圧される時間を測定したところ、4時間であった。

【0045】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、原材料を効率よく有効利用できると共に、真空槽全体を大気中に曝すことなく原料の交換が可能で、しかも形成された薄膜の特性を劣化させることのない真空成膜装置を実現することが可能である。

【0046】また、本発明の装置により成膜された有機物層を有する有機EL素子は、均一でムラのない成膜により、発光ムラが無く、均一な発光が得られ、しかも長寿命な有機EL素子となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の薄膜形成装置の基本構成を示した概略構成図である。

【図2】本発明の蒸発源のより詳しい構成を示した概略構成図である。

【図3】従来の抵抗加熱薄膜形成装置の構成を示した図である。

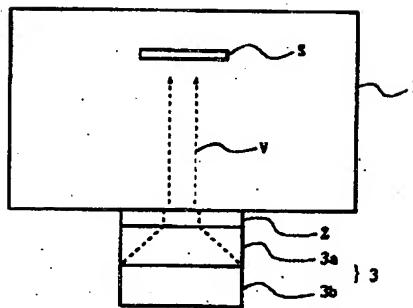
【符号の説明】

- 1 真空槽
- 2 フランジ
- 3 蒸着源
- 3a 規制回収部

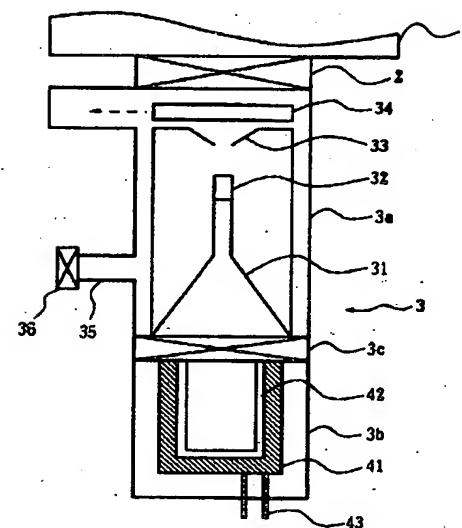
3 b 原料容器
3 c フランジ
4 a 原料容器
4 b 金属ボード
S 基板
V 原料ガス
3 1 規制板

3 2 ノズル
3 3 コリメーター
3 4 補助シャッター
4 1 発熱体
4 2 原料収容ケース
4 3 電極

【図1】



【図2】



【図3】

